

## IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I N F O R M A T I O N   S H E E T

Applicant: MIYAKE, Kunihiro  
HIGO, Mutsuko  
FUKUDA, Kanako  
IYAMA, Hironobu

Application No.:

Filed: December 20, 2001

For: POLYBUTADIENE COMPOSITION

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

COUNTRY	DATE	NUMBER
JAPAN	12/22/00	2000-390712
JAPAN	12/22/00	2000-390711
JAPAN	12/22/00	2000-390710

Send Correspondence to: BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP  
P. O. Box 747  
Falls Church, Virginia 22040-0747  
(703) 205-8000

The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

  
RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

/rem

(703) 205-8000



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

111y HNG, K. et al.  
BSK10  
203-205-8000  
Dec. 20, 2001  
2185-0604P  
20F3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月22日

出願番号

Application Number:

特願2000-390711

出願人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社



2001年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103748

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152336

【提出日】 平成12年12月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 5/07

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 三宅 邦仁

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 肥後 睦子

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

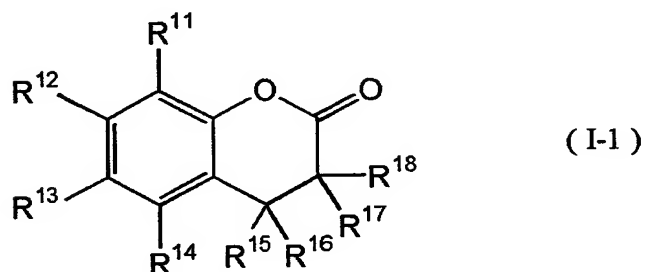
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブタジエン重合体成形品の製造方法

【特許請求の範囲】

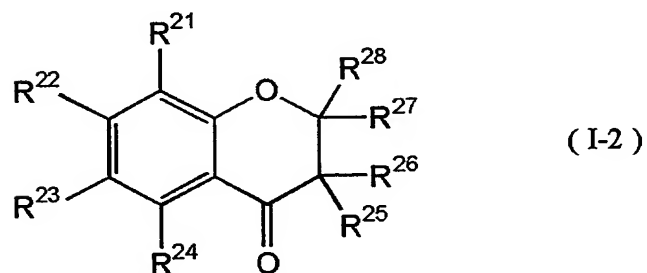
【請求項 1】

ブタジエン重合体を一般式 (I-1)



〔式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ベンジルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、ベンゾイル基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基またはベンジルオシカルボニル基を示す。〕

で示される化合物および一般式 (I-2)



〔式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ および $R^{28}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ベンジルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、ベンゾイル基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基またはベンジルオシカルボニル基を示す。〕

で示される化合物から選ばれる 1 以上の化合物と共に加熱溶融し成形することを特徴とするブタジエン重合体成形品の製造方法。

【請求項 2】

ブタジエン重合体が、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、

アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体または耐衝撃ポリスチレンである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

一般式 (I-1) で示される化合物および一般式 (I-2) で示される化合物から選ばれる 1 以上の化合物の使用量がブタジエン重合体 100 重量部あたり 0.001 重量部以上である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

射出成形法、押出成形法またはブロー成形法により成形する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記一般式 (I-1) で示される化合物および前記一般式 (I-2) で示される化合物から選ばれる 1 以上の化合物ならびにブタジエン重合体を含むことを特徴とするブタジエン重合体組成物。

【請求項 6】

ブタジエン重合体が、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体または耐衝撃ポリスチレンである請求項 5 に記載のブタジエン重合体組成物。

【請求項 7】

一般式 (I-1) で示される化合物および一般式 (I-2) で示される化合物から選ばれる 1 以上の化合物の含有量がブタジエン重合体 100 重量部あたり 0.001 重量部以上である請求項 5 に記載のブタジエン重合体組成物。

【請求項 8】

ブタジエン重合体に前記一般式 (I-1) で示される化合物および前記一般式 (I-2) で示される化合物から選ばれる 1 以上の化合物を含有させることを特徴とするブタジエン重合体の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブタジエン重合体成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ブタジエンを単量体単位とするブタジエン重合体は、加硫されたエラストマーと同程度の弾性と熱可塑性とを兼ね備えた重合体として広く用いられている。

【0003】

かかるブタジエン重合体を成形してその成形品を製造するには、例えばブタジエン重合体を加熱し溶融したのち成形する方法が知られている。

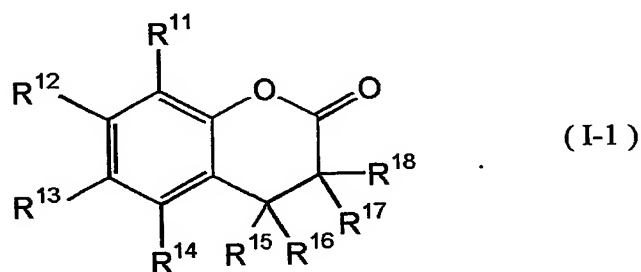
【0004】

しかし、ブタジエン重合体は加熱下にゲル化してゲル化物を生ずるという問題があった。かかるゲル化物は成形品の外観不良の原因となるものである。

【0005】

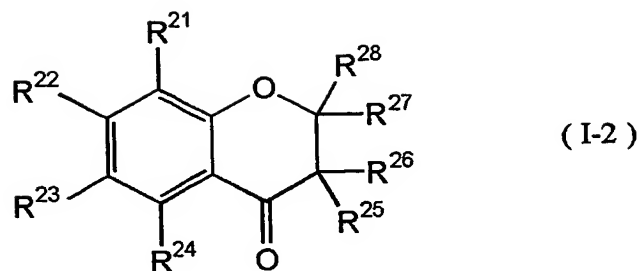
【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、ブタジエン重合体を加熱溶融してもゲル化物を生ずることなく成形して成形品を製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、ブタジエン重合体を一般式（I-1）



〔式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ベンジルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、ベンゾイル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を示す。〕

で示される化合物（以下、化合物（I-1）とする。）および一般式（I-2）



〔式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$  および  $R^{28}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ベンジルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、ベンゾイル基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基またはベンジルオキシカルボニル基を示す。〕

で示される化合物（以下、化合物（I-2）とする。）から選ばれる1以上の化合物（以下、化合物（I）とする。）と共に加熱し溶融すれば、ゲル化物が生じないことを見出し、本発明に至った。

#### 【0006】

すなわち本発明は、ブタジエン重合体を化合物（I-1）および化合物（I-2）から選ばれる1以上の化合物と共に加熱溶融し成形することを特徴とするブタジエン重合体成形品の製造方法を提供するものである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法に適用されるブタジエン重合体は、ブタジエンを単量体単位とする重合体であって、ブタジエン単独の重合体であってもよいし、ブタジエンと他の単量体との共重合体であってもよい。かかるブタジエン重合体としては、例えばポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、耐衝撃ポリスチレンなどが挙げられる。かかるブタジエン重合体は、例えば溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法などの通常の方法で製造することができる。ブタジエン重合体は、樹脂であってもよいし、ゴムであってもよい。ブタジエン重合体がポリブタジエンである場合には、溶液重合法により製造されたポリブタジエンゴムであってもよいし、乳化重合法により製造されたポリブタジエンゴムであってもよい。



## 【0008】

化合物(I-1)および化合物(I-2)において、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1~6程度のアシル基などが挙げられる。

## 【0009】

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基などの炭素数1~6程度のアシル基などが挙げられる。

## 【0010】

アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、シクロペンチルカルボニル基などの炭素数1~6程度のアシル基などが挙げられる。

## 【0011】

アシルオキシ基としては、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、シクロペンチルカルボニルオキシ基などの炭素数1~6程度のアシルオキシ基などが挙げられる。

## 【0012】

アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブチルカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基などの炭素数1~6程度のアシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

## 【0013】

化合物(I-1)において $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は水素原子であることが好ましい。

## 【0014】

かかる化合物(I-1)としては、例えば2-クロマノン、3,4-ジヒドロクマリン、5-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、6-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、7-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、8-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、6-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、7-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、8-エチルジヒドロクマリン、5,6-ジメチル-3,4-ジヒドロクマリン、5,7-ジメチル-3,4-ジヒドロクマリン、5,8-ジメチル-3,4-ジヒドロクマリン、6,7-ジメチル-3,4-ジヒドロクマリン、6,8-ジメチル-3,4-ジヒドロクマリン、7,8-ジメチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-メチル-6-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-メチル-7-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-メチル-8-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、6-メチル-7-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、6-メチル-8-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、7-メチル-8-エチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-エチル-6-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-エチル-7-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、5-エチル-8-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、6-エチル-7-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、6-エチル-8-メチル-3,4-ジヒドロクマリン、7-エチル-8-メチル-3,4-ジヒドロクマリンなどが挙げられる。

## 【0015】

化合物(I-2)としては、例えば4-クロマノン、6-メトキシ-4-クロマノン、6-エトキシ-4-クロマノン、6-ベンジルオキシ-4-クロマノン、6-ヒドロキシ-4-クロマノン、6-カルボキシ-4-クロマノン、6-アセチル-4-クロマノン、6-ベンゾイル-4-クロマノン、6-アセトキシ-4-クロマノン、6-メトキシカルボニル-4-クロマノン、6-tert-ブトキシカルボニル-4-クロマノン、6-ベンジルオキシカルボニル-4-クロ

マノン、8-エチル-4-クロマノン、8-フェニル-4-クロマノン、8-シクロヘキシルオキシ-4-クロマノン、8-ベンジルオキシ-4-クロマノン、8-ヒドロキシ-4-クロマノン、8-カルボキシ-4-クロマノン、8-アセチル-4-ヒドロキシクロマノン、8-ベンゾイル-4-クロマノン、8-アセトキシ-4-ヒドロキシクロマノン、2-フェニル-4-クロマノン、2-イソプロピル-3-フェニル-6-メチル-4-クロマノン、2, 3, 6-トリメチル-4-クロマノン、2-メチル-2-ベンジル-4-クロマノン、2-ヒドロキシブチル-4-クロマノンなどが挙げられる。

## 【0016】

かかる化合物(I-1)および化合物(I-2)は、それぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上の化合物(I-1)を用いてもよいし、2種以上の化合物(I-2)を用いてもよいし、化合物(I-1)および化合物(I-2)を組み合わせ用いてもよい。

## 【0017】

化合物(I)の使用量は、ブタジエン重合体100重量部あたり通常は0.001重量部以上である。0.001重量部未満であるとゲル化物の生成を十分に防止できない場合があり、好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上である。また使用量の上限は、ブタジエン重合体を加熱溶融して成形しえるのであれば特に限定されないが、10重量部を超えて使用してもそれに見合う効果が得られないため、経済性の点で実用的には通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。

## 【0018】

本発明の製造方法においては、化合物(I)と共にフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤を用いてもよい。

## 【0019】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチル

フェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2, 6-ジ-ノニル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物などのアルキル化モノフェノール、

【0020】

2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノールおよびそれらの混合物などのアルキルチオメチルフェノール、

【0021】

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル ステアレート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジペートおよびそれらの混合物などのヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

【0022】

2, 2'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-tert-アミルフェノール)、4, 4'-(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ジスルフィドなどのヒドロキシル化チオジフェニルエ

ーテル、

【0023】

2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス [4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2' -メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -エチリデンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -エチリデンビス (4-イソブチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス [6-( $\alpha$ -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2' -メチレンビス [6-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4' -メチレンビス (6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4' -メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4' -ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス (3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス [3, 3-ビス-3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス [2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル

－5'－メチル－2'－ヒドロキシベンジル）－4－メチルフェニル アクリレート、2，4－ジ－t－ブチル－6－[1－（2－ヒドロキシ－3，5－ジ－t－ブチルフェニル）エチル] フェニル アクリレートおよびそれらの混合物などのアルキリデンビスフェノールおよびその誘導体、

【0024】

3，5，3'，5'－テトラ－t－ブチル－4，4'－ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル－4－ヒドロキシ－3，5－ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）アミン、ビス（4－t－ブチル－3－ヒドロキシ－2，6－ジメチルベンジル）ジチオテレフタレート、ビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）スルフィド、イソオクチル－3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物などのO－ベンジル誘導体、N－ベンジル誘導体およびS－ベンジル誘導体、

【0025】

ジオクタデシル2，2－ビス（3，5－ジ－t－ブチル－2－ヒドロキシベンジル）マロネート、ジオクタデシル2－（3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルベンジル）マロネート、ジドデシルメルカプトエチル－2，2－ビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）マロネート、ビス[4－（1，1，3，3－テトラメチルブチル）フェニル]－2，2－ビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）マロネートおよびそれらの混合物などのヒドロキシベンジル化マロネート誘導体、

【0026】

1，3，5－トリメチル－2，4，6－トリス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、1，4－ビス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－2，3，5，6－テトラメチルベンゼン、2，4，6－トリス（3，5－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）フェノールおよびそれらの混合物などの芳香族ヒドロキシベンジル誘導体、

【0027】

2，4－ビス（n－オクチルチオ）－6－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－t－

ブチルアニリノ) - 1, 3, 5-トリアジン、2-n-オクチルチオ-4, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ) - 1, 3, 5-トリアジン、2-n-オクチルチオ-4, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-フェノキシ) - 1, 3, 5-トリアジン、トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピル) - 1, 3, 5-トリアジン、トリス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス[2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル] イソシアヌレートおよびそれらの混合物などのトリアジン誘導体、

## 【0028】

ジメチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物などのベンジルホスホネート誘導体、

## 【0029】

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)カルバネートおよびそれらの混合物などのアシルアミノフェノール誘導体、

## 【0030】

$\beta$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジ

オール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

## 【0031】

$\beta$ -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

## 【0032】

$\beta$ -(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、4



ーヒドロキシメチルー1ーホスファア2, 6, 7ートリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0033】

3, 5ージーtertブチルー4ーヒドロキシフェニル酢酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3ープロパンジオール、1, 4ーブタンジオール、1, 6ーヘキサジオール、1, 9ーノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'ービス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3ーチアウンデカノール、3ーチアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4ーヒドロキシメチルー1ーホスファア2, 6, 7ートリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0034】

N, N'ービス[3ー(3', 5'ージーtertブチルー4'ーヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、N, N'ービス[3ー(3', 5'ージーtertブチルー4'ーヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヘキサメチレンジアミン、N, N'ービス[3ー(3', 5'ージーtertブチルー4'ーヒドロキシフェニル) プロピオニル] トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物などのβー(3, 5ージーtertブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸のアミドなどが挙げられる。かかるフェノール系酸化防止剤それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0035】

リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル) ホスファイト、トリス(2, 4ージーtertブチルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリ

トール ジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4'-ジフェニレンジホスホナイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシル ホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フルオロ ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル) エチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル) メチルホスファイト、2-(2, 4, 6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1, 3, 2-オキサホスホリナン、2, 2', 2''-ニトリロ[トリエチル-トリス(3, 3', 5, 5'-テトラ-*tert*-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル) ホスファイトおよびそれらの混合物などが挙げられる。かかるリン系酸化防止剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0036】

イオウ系酸化防止剤としては、例えばジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート、トリデシル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリル ステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトライルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。かかるイオウ系酸化防止剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0037】

かかる酸化防止剤を使用する場合、その使用量はブタジエン重合体100重量部あたり通常0.001重量部以上であり、経済性の点で通常10重量部以下である。

【0038】

本発明の製造方法においては、紫外線吸収剤、光安定剤、ヒドロキシアミン、金属不活性剤、滑剤、金属石鹼、造核剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料などの着色剤、充填剤などの添加剤と共にブタジエン重合体を加熱溶融してもよい。

【0039】

紫外線吸収剤としては、例えばフェニル サリシレート、4-tert-ブチルフェニル サリシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-tert-オクチルフェニル サリシレート、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物などのサリシレート誘導体、

【0040】

2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物などの2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、

【0041】

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-s-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-

ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'  
 ' -ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール  
 、2-[ (3'- $\alpha$ -ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) -5' - (2-オク  
 チルオキシカルボニルエチル) フェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2  
 -[3'- $\alpha$ -ブチル-5' - [2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニル  
 エチル] -2'-ヒドロキシフェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2-  
 [3'- $\alpha$ -ブチル-2'-ヒドロキシ-5' - (2-メトキシカルボニルエチ  
 ル) フェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'- $\alpha$ -ブチル-2'  
 ' -ヒドロキシ-5' - (2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾト  
 リアゾール、2-[3'- $\alpha$ -ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチル  
 オキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[3'- $\alpha$ -ブ  
 チル-2'-ヒドロキシ-5' - [2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニ  
 ルエチル] フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,  
 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル) -5-メチルフェニル] ベンゾ  
 トリアゾール、2-(3, 5-ジ- $\alpha$ -ブチル-2-ヒドロキシフェニル) -5  
 -クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'  
 -メチルフェニル) ベンゾトリアゾールおよび2-[3'- $\alpha$ -ブチル-2'-  
 ヒドロキシ-5' - (2-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル] ベ  
 ンゾトリアゾールの混合物、2, 2'-メチレンビス [6-(2H-ベンゾトリ  
 アゾール-2-イル) -4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノー  
 ル、2, 2'-メチレンビス [4- $\alpha$ -ブチル-6-(2H-ベンゾトリアゾー  
 ル-2-イル) フェノール]、ポリ (3~11) (エチレングリコール) と2-  
 [3'- $\alpha$ -ブチル-2'-ヒドロキシ-5' - (2-メトキシカルボニルエチ  
 ル) フェニル] ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ (3~11) (エチレング  
 リコール) とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -5  
 - $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合物、2-エチ  
 ルヘキシル 3-[3- $\alpha$ -ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾ  
 ール-2-イル) -4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、オクチル 3-  
 [3- $\alpha$ -ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)

ー4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、メチル 3-[3-tert-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート、3-[3-tert-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオン酸およびそれらの混合物などの2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。かかる紫外線吸収剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0042】

光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) スクシネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) デカンジオエート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル メタクリレート、4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) プロピオンアミド、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテト

ラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、

## 【0043】

1, 2, 3, 4-ブタンテトラボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)]、ポリ[(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)]、N, N'-ビス((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブromoエタンとの重縮合物、N, N', 4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-

ビス (N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -1, 3, 5-トリアジン-2-イル] -4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミンおよびそれらの混合物などのヒンダードアミン系光安定剤、

【0044】

エチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、イソオクチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル  $\alpha$ -カルボメトキシシンナメート、メチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-メトキシシンナメート、メチル  $\alpha$ -カルボメトキシ-p-メトキシシンナメートおよびN-( $\beta$ -カルボメトキシ- $\beta$ -シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの混合物などのアクリレート系光安定剤、

【0045】

2, 2'-チオビス-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物などのニッケル系光安定剤、

【0046】

4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-*t*-ブチルアニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-*t*-ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル) オキサミド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エトキシ-5, 4'-ジ-*t*-ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物などのオキサミド系光安定剤、

【0047】

2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2, 4-ジヒドロキシフェニル-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)] -1

、3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンおよびそれらの混合物などの2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光安定剤などが挙げられる。これらの光安定剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0048】

ヒドロシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒドロシアミン、N,N-ジエチルヒドロシアミン、N,N-ジオクチルヒドロシアミン、N,N-ジラウリルヒドロシアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロシアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロシアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロシアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロシアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロシアミンおよびそれらの混合物などが挙げられる。かかるヒドロシアミンはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0049】

金属不活性化剤としては、例えばN,N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)チオプロピ



オニルジヒドラジドおよびそれらの混合物などが挙げられる。かかる金属不活性剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0050】

滑剤としては、例えばパラフィン、ワックスなどの脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪族酸、炭素数8～22の高級脂肪族酸のアルミニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩などの金属塩、炭素数8～22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪族酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪族アマイド、シリコーン油、ロジン誘導体などが挙げられる。

#### 【0051】

ブタジエン重合体を化合物(I)と共に加熱溶融するには、例えばブタジエン重合体ならびに化合物(I)を含むブタジエン重合体組成物を加熱すればよい。

ブタジエン重合体組成物は、ブタジエン重合体および化合物(I)を混合する方法により得ることができる。ブタジエン重合体は、粉末などの固体状態であってもよいし、加熱されて溶融している状態であってもよい。化合物(I)は、例えば粉末などの固体状態のまま混合されてもよいし、加熱されて溶融している状態で混合されてもよいし、溶媒に溶解された溶液として混合されてもよい。ブタジエン重合体が溶融状態で混合すると、ブタジエン重合体に化合物(I)が均一に分散した組成物を得ることができる。かかる組成物における化合物(I)の含有量は、ブタジエン重合体100重量部あたり通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上、さらに好ましくは0.05重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。

#### 【0052】

かかる組成物は、上記した酸化防止剤、添加剤などを含有していてもよく、これらは化合物(I)と共にブタジエン重合体に混合される。

#### 【0053】

ブタジエン重合体組成物を加熱する際の加熱温度は、通常150℃以上、好ましくは170℃以上である。加熱温度の上限はブタジエン重合体および化合物(I)が分解しない温度であればよく、例えば250℃以下、好ましくは220℃

以下である。

【0054】

かくして加熱溶融したのち、成形する。成形は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法などの通常の方法により成形することができる。

【0055】

かくして成形することにより、ブタジエン重合体成形品を得るが、かかる成形品は、ゲル化物がなく、外観不良もないので、例えばホース、履物、玩具、フィルム、容器などに好適に使用することができる。

【0056】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、ブタジエン重合体に化合物（I）を含有させているので、ブタジエン重合体が安定化されて、ゲル化物を生ずることなく、ブタジエン重合体成形品を製造することができる。

【0057】

【実施例】

以下、実施例により本発明を掘り詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0058】

実施例1

スチレンーブタジエンブロック共重合体〔スチレン単位含有量は75重量%、ブタジエン単位含有量は25重量%、淡黄色透明、フィリップス社製、「KR-resin KR-05」〕の粉末100重量部に2-クロマノン（粉末状）0.1重量部を添加した。次いで、30mmφ一軸押出機を用いて200℃で約2分間溶融混練しペレット化して、ペレット状のスチレンーブタジエン共重合体組成物を得た。このペレット状の組成物のMFRをメルトインデクサー〔「L246-2531」〕を用いて260℃で荷重2160g、滞留時間15分として測定したところ、33g/10分であった。MFRが大きいほど流動し易いことを示し、ゲル化が進行していないことを示す。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲ

ル化物がなく、外観も良好である。

【0059】

実施例 2

2-クロマノンに代えて2-フェニル-4-クロマノン（粉末状）0.1重量部を用いる以外は実施例1と同様に操作して、スチレン-ブタジエン共重合体組成物を得た。この組成物のMFRを実施例1と同様にして測定したところ、27g/10分であった。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物がなく、外観も良好である。

【0060】

比較例 1

2-クロマノンを用いることなくスチレン-ブタジエンブロック共重合体をそのまま溶融混練する以外は実施例1と同様に操作して、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のペレットを得た。このペレットのMFRを上記メルトインデクサー〔「L246-2531」〕を用いて260℃で荷重2160g、滞留時間15分として測定したところ、4g/10分であり、この値はゲル化が進行していることを示す。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物が多く存在し、該ゲル化物に起因して表面に微細な凸部が発生している。

【0061】

以上の結果を表1にまとめて示す。

【0062】

【表1】

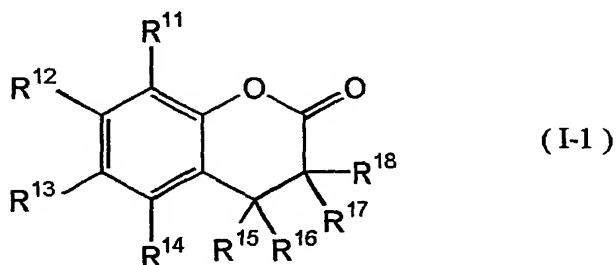
	実施例 1	実施例 2	比較例 1
スチレン-ブタジエンブロック共重合体	100	100	100
2-クロロマロン	0.1	-	-
2-フェニル-4-クロロマロン	-	0.1	-
MFR	33	27	4
	(g/10分)		

【書類名】 要約書

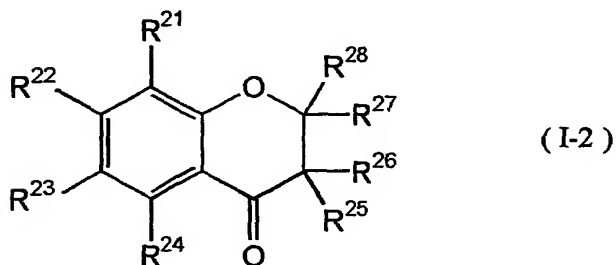
【要約】

【課題】 ブタジエン重合体を加熱溶融してもゲル化物を生ずることなく加熱溶融し成形して、ブタジエン重合体成形品を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 ブタジエン重合体を一般式（I-1）



で示される化合物および一般式（I-2）



で示される化合物化合物から選ばれる1以上の化合物（I）と共に加熱溶融し成形して、ブタジエン重合体成形品を製造する。ブタジエン重合体としては、例えばポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンーすチレン共重合体、耐衝撃ポリスチレンなどが挙げられる。化合物（I）の使用量はブタジエン重合体100重量部あたり通常0.001重量部以上である。射出成形法、押出成形法またはブロー成形法により成形する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社